

Preparation of thermoplastic/elastomer compositions and thermoplastic elastomers comprises melt mixing thermoplastic polymers with glycidyl functional carboxylated acrylonitrile/butadiene copolymer

Patent number:	DE19921415
Publication date:	2000-11-16
Inventor(s):	PAPKE NICOLAI (DE); KARGER-KOCSIS JOZSEF (DE)
Applicant(s):	INST VERBUNDWERKSTOFFE GMBH (DE)
Classification:	
- International:	C08J3/00; C08K5/15; C08K5/103; C08L9/02; C08L67/00; C08L77/00
- european:	<input checked="" type="checkbox"/> C08L19/00D; C08L67/02; C08L77/00; C08L77/02; C08L77/06
Application number:	DE19991021415 19990508
Priority number(s):	DE19991021415 19990508

Preparation of thermoplastic/elastomer compositions from thermoplastic polyesters and/or polyamides and the preparation of thermoplastic elastomers comprises melt mixing 95-5 wt.% thermoplastic polymers with 5-95 wt.% of a glycidyl functional polymer. Preparation of thermoplastic/elastomer compositions from thermoplastic polyesters and/or polyamides and the preparation of thermoplastic elastomers comprises melt mixing 95-5 wt.% thermoplastic polymers with 5-95 wt.% of a glycidyl functional polymer G/X/Y/Z, where G is units based on glycidyl ester or ether, X represents units based on carboxy containing compounds and is optionally pre-treated, Y represents units based on butadienes or other conjugated dienes and Z represents units based on acrylonitrile or other alkene nitrile compounds.



⑯ BUNDESREPUBLIK
DEUTSCHLAND



DEUTSCHES
PATENT- UND
MARKENAMT

Offenlegungsschrift

⑩ DE 199 21 415 A 1

⑮ Int. Cl. 7:
C 08 J 3/00

C 08 K 5/15
C 08 K 5/103
C 08 L 9/02
C 08 L 67/00
C 08 L 77/00

⑯ Aktenzeichen: 199 21 415.8
⑯ Anmeldetag: 8. 5. 1999
⑯ Offenlegungstag: 16. 11. 2000

DE 199 21 415 A 1

⑯ Anmelder:

Institut für Verbundwerkstoffe GmbH, 67663
Kaiserslautern, DE

⑯ Erfinder:

Papke, Nicolai, 67663 Kaiserslautern, DE;
Karger-Kocsis, József, 67663 Kaiserslautern, DE

Die folgenden Angaben sind den vom Anmelder eingereichten Unterlagen entnommen

Prüfungsantrag gem. § 44 PatG ist gestellt

⑯ Verfahren zur Herstellung von Polymermischungen, insbesondere thermoplastischen
Elastomerzusammensetzungen, unter Verwendung von Glycidyl-funktionalisierten Nitrilkautschuken

DE 199 21 415 A 1

DE 199 21 415 A 1

Beschreibung

Technisches Gebiet

- 5 Die vorliegende Erfindung beschreibt ein Verfahren zur Herstellung von neuen Polymermischungen, insbesondere thermoplastischen Elastomeren, unter Verwendung von Glycidyl-funktionalisierten Nitrilkautschuken.

Hintergrund der Erfindung

10 In zahlreichen Veröffentlichungen und Patenten finden geeignet funktionisierte Elastomere, meist im Zusammenhang mit polaren thermoplastischen Polymeren, wie Polyestern oder Polyamiden, Anwendung als Verträglichkeitsmacher in Polymerlegierungen oder Polymermischungen. Die Modifizierung der Polymere soll der Verbesserung der Schlagzähigkeit, der Kerbschlagzähigkeit und der Weiterreissfestigkeit dieser Thermoplaste dienen. Höhere Elastomergehalte in den Mischungen führen zu thermoplastischen Elastomerzusammensetzungen.

15 In diesem Kontext betrifft die vorliegende Erfindung ein Verfahren zur Herstellung neuer Polymermischungen, insbesondere thermoplastischer Elastomere. Letztere zeigen eine einzigartige Kombination unerwartet guter Hochtemperatur-eigenschaften, wie z. B. mechanischer Eigenschaften und thermischen Eigenschaften, sowie Druckverformungsbeständigkeit und/oder Rückstellverformung aufweisen und dabei aussergewöhnlich gute Beständigkeit gegen Öl und andere Lösungsmittel, als auch besondere Abrasivwiderstandsfähigkeit.

20 Während herkömmliche flexible Thermoplaste auf der Basis von Ethylenkopolymeren nützliche Kombinationen von Eigenschaften bei Zimmertemperatur aufweisen können, zeigen diese Materialien im Allgemeinen eine dramatische Verschlechterung der Eigenschaften bei erhöhten Temperaturen. Dadurch disqualifizieren sich diese Materialien automatisch selbst für Anwendungen bei erhöhten Temperaturen, wie z. B. im Motorraum von Automobilen.

25 Die vorliegende Erfindung betrifft Thermoplast/Elastomer-Zusammensetzungen, die zu gewissen Anteilen aus thermoplastischen Materialien mit hohem Erweichungspunkt (in diesem Zusammenhang Glasübergangstemperatur oder kristalliner Schmelzpunkt) und zu einem anderen Teil aus geeignet Glycidyl-funktionalisiertem Elastomer, wie Nitrilkautschuk bestehen. Unter Nitrilkautschuk sind hier Acrylnitril-Butadien-Kautschuk (NBR), carboxylierter Acrylnitril-Butadien-Kautschuk (XNBR), nachträglich hydrierter Acrylnitril-Butadien-Kautschuk (HNBR) und diverse andere zu verstehen.

30 Die erfindungsgemäßen Zusammensetzungen können in einem weiten Bereich von zähmodifizierten Thermoplasten bis hin zu flexiblen Thermoplasten oder thermoplastischen Elastomeren für geformte oder extrudierbare Gegenstände, wie für Dichtungen, Drahtummantelungen und Drahtüberzüge, Rohrisolierungen, Schläuche, Automobilstossstangen, schalldämpfende Getriebe, Automobilkarosserieseitenformteile und Spielzeuge, eingesetzt werden.

35 Die japanische Patentveröffentlichung Nr. 61-40355 (1986) offenbart ein Verfahren zur Verbesserung der Eigenschaften von Polyester-Elastomeren durch Mischen von Polyester-Elastomeren mit carboxyl- und/oder epoxidenthaltenden Olefin-Polymeren. Bei dieser Erfindung handelt es sich aber um Elastomere vom Typ eines Blockcopolymer auf Polyesterbasis.

40 Das US Patent 4.284.540 (1981) von lida et. al. beschreibt Polyethylenterephthalat (PET)-Formmassen, die PET-Polymer, ein Copolymeres von alpha-Olefinen und Glycidylester umfassen. Im Gegensatz dazu ist die vorliegende Erfindung auf Acrylnitril-Butadien-artige, geeignet Glycidyl-funktionalisierte Elastomere gerichtet.

45 Das japanische Patent Nr. 59-086-677 (1984) von Sumitomo Chemical offenbart Mischungen von Polyester-, Glycidyl-enthaltenden Ethylen-Copolymeren und Vinylkohlenwasserstoffpolymeren, die gute Haftung, Formeigenschaften und Verarbeitbarkeit aufweisen. Diese Zusammensetzungen enthalten jedoch keine Elastomere basierend auf Butadien- und Acrylnitril-artigen Monomeren.

50 Die Patentanmeldung DE 689 09 303 (1989) von E. I. du Pont de Nemours betrifft zwar gepropfte thermoplastische Elastomerzusammensetzungen, allerdings finden säurehaltige Ethylen-Copolymere ihren Einsatz in diesen Mischungen. Elastomere oder geeignet Glycidylfunktionalisierte Elastomere auf Basis von Butadien und Acrylnitril finden keine Erwähnung.

55 Die Patentanmeldung DE 69 02 805 (1990) von Sumitomo Chemicals Co, betrifft zwar ebenfalls thermoplastische Elastomerzusammensetzungen, allerdings finden glycidylenthaltende Ethylen-Copolymere und weitere polyfunktionelle Verbindungen ihren Einsatz in diesen Mischungen. Elastomere, oder geeignet funktionalsierte Elastomere auf Basis von Acrylnitril und Butadien finden keine Erwähnung. Selbiges gilt für die US Patente 4 310 638 von Coran et. al. und der japanischen Patentveröffentlichung Nr. 59-086-677 (1984) von Sumitomo Chemical Co.

Offenbarung der Erfindung

60 Die vorliegende Erfindung beschreibt ein Verfahren zur Herstellung von neuen modifizierten Polymeren, insbesondere thermoplastischen Elastomerzusammensetzungen, unter Verwendung von Glycidyl-funktionalisierten Nitrilkautschuken, die einzigartige Kombinationen von guten Hochtemperatur-eigenschaften, guter Druckverformungsrestbeständigkeit und/oder Rückprallelastizität aufweisen, während weiterhin die üblichen Verarbeitungs- und Formgebungsverfahren für Thermoplaste Anwendung finden können.

65 Der Härtebereich der Zusammensetzungen kann durch die gezielte Auswahl der Mengenanteile des verwendeten Nitrilkautschuks und dem anvisierten Grad der Elastomer-vernetzung variiert werden. Daneben beeinflusst die Härte des thermoplastischen Materials mit hohem Erweichungspunkt die endgültige Härte der Zusammensetzung. Des weiteren kann unabhängig davon durch Zugabe von Füllstoffen und Plastifizierungsmitteln die Härte weiter variiert werden.

Allerdings sollen die erfindungsmäßigen thermoplastischen Elastomerzusammensetzungen elastomerer Natur sein und damit ihre Shore A Härte in einem Bereich von 60 bis 95 Shore A liegen.

Klarer formuliert, umfassen die erfindungsgemäßen Thermoplast/Elastomer-Zusammensetzungen eine Glycidyl-ge-

DE 199 21 415 A 1

pfropfte oder anderweitig geeignet Glycidylfunktionalisierte, mehrphasige, Polymerzusammensetzung, hergestellt durch Mischen in der geschmolzenen Phase von:

A. 5–95 Gewichtsprozent wenigstens eines thermoplastischen Polymeres, ausgewählt aus thermoplastischen Polyestern, Polyamiden und Copolyetheramiden.

5

B. 5–95 Gewichtsprozent wenigstens eines Glycidyl-enthaltenden Polymeren G/X/Y/Z, worin G Glycidylester oder Glycidylether representiert, Y representiert in diesem Zusammenhang Einheiten basierend auf Butadienen oder anderen konjugierten Dienverbindungen und Z Einheiten basierend auf Acrylnitril oder anderen Alkennitrilverbindungen. Die Komponente X, bestehend aus Einheiten basierend auf Carboxylenthaltenden Verbindungen, ist optional vorhanden. Darüber hinausgehend, kann die Komponente Y im Polymer X/Y/Z nachträglich hydriert und damit im wesentlichen gesättigt vorliegen.

10

C. 0–40 Gewichtsprozent weitere Komponenten wie auch Elastomere, diverse Füllstoffe oder Plastifizierungsmittel.

10

Die in der vorliegenden Erfindung unter (A) verwendeten thermoplastischen Polyester umfassen vorzugsweise eine Dicarbonsäure-Komponente, die zu mindestens 40 Mol.-% aus Terephthalsäure besteht und eine Diol-Komponente. Die von Terephthalsäure verschiedene Dicarbonsäure-Komponente umfasst aliphatische Dicarbonsäuren mit 2–20 Kohlenstoffatomen, wie z. B. Adipinsäure, Sebacinsäure und Dodecandiecarbonsäure, aromatische Dicarbonsäuren, wie z. B. Isophthalsäure, Naphthalindicarbonsäure, 2,6-Dicarboxylnaphthalin und alicyclische Dicarbonsäuren, wie z. B. Cyclohexanedicarbonsäure. Diese können einzeln oder als Mischungen verwendet werden. Unter den gesättigten Polyester Polymeren und Copolymeren (A) sind insbesondere Polyethylenterephthalat (PET), Polyethylenterephthalat-Polybutylen-terephthalat-Copolymeren und Polybutylen-terephthalat (PBT), Polyethylennaphthalate (PEN) oder Polyethylennaphthalat-Copolymeren wünschenswert.

15

Die Diol-Komponente umfasst aliphatische und alicyclische Glycole, wie z. B. Ethylenglycol, 1,3-Propandiol, 1,4-Butandiol, 1,6-Hexandiol, 1,10-Decadiol und 1,4-Cyclohexandiol. Diese können einzeln oder als Mischungen verwendet werden.

20

Zum Einsatz im Rahmen der vorliegenden Erfindung geeignete Polyamide in (A) umfassen solche, die in dem US Patent 4 338 413, sowie in den darin aufgeführten Patenten, einschließlich den US Patenten 2 071 250, 2 071 251, 2 130 523, 2 130 948, 2 241 322, 2 312 966, 2 512 606 und 3 393 210 beschrieben werden.

25

Bevorzugte Polyamide (PA) umfassen PA-6, PA-6.6, PA-6.12, PA-4.6, PA-11, PA-12, PA-12.12 und amorphe Polyamide.

30

Daneben sind Copolyetherimide geeignet, die aus einer liniaren und regelmäßigen Kette von starren Polyamidsegmenten und flexiblen Polyethersegmenten bestehen.

35

Typische Beispiele für die Bausteine G der in (B) enthaltenen Glycidyl-haltigen Polymere G/X/Y/Z, sind Glycidylacrylat, Glycidylmethacrylat, Glycidylitaconat, Vinylglycidylether, Allylglycidylether, 2-Methylallyl-glycidylether und Styrol-p-glycidylether. Diese Komponente G besteht aus einem oder mehreren Glycidyl-enthaltenden Bausteinen.

Neben den oben diskutierten Komponenten können die erfundsgemäßen thermoplastischen Polymerzusammensetzungen und thermoplastischen Elastomerzusammensetzungen weitere unter (C) erwähnte Bestandteile enthalten, wie sie bei der herkömmlichen Compoundierung von Thermoplasten eingesetzt werden. Beispiele für derartige Bestandteile umfassen Russ, Glasfasern, Graphitfasern, Aramidfasern, wie z. B. Kevlar®, Glaskugeln, Plastifizierungsmittel, Schmiermittel, Siliciumdioxid, Titandioxid, Pigmente, Ton, Glimmer und andere mineralische Füllstoffe, Flammverzögerungsmittel, Antioxidantien, Ultraviolettsensibilisatoren, Wärmestabilisatoren und Verarbeitungshilfen. Hinsichtlich weiterer Plastifizierungsmittel wird auf die britischen Patente 2 015 013 und 2 015 014 sowie WO 85/03 718 verwiesen. Dies soll allerdings keine Einschränkung auf diese bedeuten.

40

45

Beispiele

In den folgenden Beispielen sind die Angaben phr auf eine gewichtsbezogene Mengenangabe bezogen, und zwar in der Art, dass (parts per hundred parts resin) Gewichtsanteil pro hundert Teile der Hauptkomponente (Polymer oder Elastomer) bezogen werden.

50

Das Schmelzkneten erfolgt mit Hilfe von Knetapparaten, die Fachleuten bekannt sind, wie z. B. Innenmischer vom Typ eines Brabender, Banbury-Mischer, Walzen- und andere Kneter, Ein- oder Doppelschneckenextruder und verschiedene andere Extruder.

55

Konkret wurde in den Beispielen ein Innenmischer des Typs Brabender® Plasticorder PL 2000 mit online Drehmoment- und Temperaturmessung verwendet. Die Knetschaufeln sind stark scherend ausgewählt.

55

In den Beispielen und Vergleichsbeispielen wurden die folgenden Polyester, Polyamide, Glycidyl-enthaltende Nitrilkautschuke, Ethylen-Propylen-Dien-Kautschuke, Ethylen-Propylen-Kautschuke, verwendet.

Polyester:

60

- (1) Polyethylenterephthalat (PET),
Eastapak W9921, Eastman Chemical, UK.
- (2) Polybutylen-terephthalat (PBT),
Ultradur B 4520, BASF Deutschland.

Polyamid-6:

65

- (1) Durethan B 30 S (PA-6),
Bayer AG, Leverkusen, Deutschland.

DE 199 21 415 A 1

Glycidyl-enthaltende Funktionalitäten:

- (1) Glycidylmethacrylat (GMA),
C₆H₁₀O₂; FW: 142,15; bp: 189°C,
Sigma-Aldrich-Chemie GmbH.
(2) Allylglycidylether (AGE),
C₆H₁₀O₂; FW: 114,14; bp: 154°C/760,
Sigma-Aldrich-Chemie GmbH.

10

Nitrilkautschuke funktionalisiert mit GMA bzw AGE (NBR-g-GMA, NBR-g-AGE):

- (1) Perbunan NT 3946 (NBR-1-g-GMA),
Acrylnitrilgehalt: 40,0 ± 1,0 Gew.-%; Mooney Viskosität ML (1+4) 100°C: 37 ± 5,
Bayer AG, Leverkusen, Deutschland.
(2) Perbunan NT 3946 (NBR-1-g-AGE),
dito.
(3) Perbunan NT 2831 (NBR-2-g-GMA),
Acrylnitrilgehalt: 28,6 ± 1,0 Gew.-%; Mooney Viskosität ML (1+4) 100°C: 30 ± 5,
Bayer AG, Leverkusen, Deutschland.

20

Hydriertes Acrylnitril-Butadien-Copolymer funktionalisiert mit GMA (HNBR-g-GMA):

- (1) Therban XN 540 A,
Acrylnitrilgehalt: 34,0 ± 1,0 Gew.-%; Mooney Viskosität ML (1+4) 100°C: 63 ± 7,
Restdoppelbindungsgehalt: max. 0,9%,
Bayer AG, Leverkusen, Deutschland.

30

Carboxylierter Acrylnitril-Butadien-Copolymer funktionalisiert mit GMA (XNBR-g-GMA):

- (1) Nipol 1072,
Komponente (Y): Acrylnitrilgehalt: 27 Gew.-%,
Mooney Viskosität ML (1+4) 100°C: 47 ± 7,
Komponente (X): Acrylsäure; Carboxylgruppengehalt: 0,075 ephr,
Zeon GmbH, Düsseldorf, Deutschland.

35

Ethylen-Propylen-Kautschuk funktionalisiert mit GMA (EPR-g-GMA):

- (1) Tafmer P 0480,
Ethylengehalt: 80 Gew.-%, Propylengehalt: 20 Gew.-%,
Mitsui Chemicals, Japan,
Funktionalisiert analog der Methode für Glycidyl-enthaltendes NBR.

40

Ethylen-Propylen-Dien-Kautschuk funktionalisiert mit GMA (EPDM-g-GMA):

- (1) Bung AP 447, Ethylengehalt: 71 Gew.-%; Ethylennorbornen: 4,5 Gew.-%,
Bayer AG, Leverkusen, Deutschland,
Funktionalisiert analog der Methode für Glycidyl-enthaltendes NBR.

45

Peroxide:

(1) 1,1-Bis(tert-butylperoxy)-3,3,5-trimethyl-cyclohexan (Tri-29),
Trigonox 29 B90,
Akzo Nobel Chemicals GmbH, Deutschland.
(2) Dicumylperoxid (DCP),
Perkadox BC,
Akzo Nobel Chemicals GmbH, Deutschland.

50

Von jeder Zusammensetzung wurden eine Mehrzahl von physikalischen Eigenschaften gemessen. Sofern nicht anders angegeben ist, wurden die Proben wie folgt untersucht:

Die Zugeigenschaften (Streckspannung σ_y , Streckdehnung ϵ_y) bei Raumtemperatur nach DIN EN ISO 527 mit Probekörpern des Typs 1A.

55

Die Druckverformungsreste (DVR) nach DIN 53517 mit Probekörpern des Typs I bei Raumtemperatur und 24 Stunden Deformation von 10 Prozent der Länge der Probekörper. Dabei wurden entsprechend der Norm 3 identische Probekörper deckend übereinandergestapelt.

Die Bestimmung der Kerbschlagzähigkeit für Beispiel 2 erfolgte nach DIN 53453 (ISO 179-1961).

Die Härten nach Shore-A entsprechen der DIN 53505.

DE 199 21 415 A 1

Beispiele 1–19

HERSTELLUNG DER GLYCIDYL-FUNKTIONALISIERTEN KAUTSCHUKE

Sämtliche Kautschuke (NBR-g-GMA, NBR-g-AGE, HNBR-g-GMA, XNBR-g-GMA, EPR-g-GMA und EPDM-g-GMA) wurden entsprechend der nachstehend beschriebenen Methode funktionalisiert. Die Parameter sind in Tabelle 1 dargestellt.

Der Kautschuk wurde bei 110°C und 20 Umdrehungen pro Minute (rpm) im Innenmischer knetend aufgeschmolzen. Eine vorher angefertigte Mischung aus Peroxid und Glycidylenthaltendem Monomer wurde portionsweise zudosiert und für kurze Zeit in der Schmelze homogen dispergiert. Die Ppropfungsreaktion des Glycidyl-enthaltenden Monomer wurde durch eine Drehzahlerhöhung und die damit einhergehende zusätzliche Wärmeentwicklung durch Scherbelastung der Probe initiiert, indem das zugesetzte Peroxid oberhalb einer gewissen Temperatur in freie Radikale zerfällt. Der Verlauf der Ppropfungsreaktion wurde anhand der Online-Drehmoment messend verfolgt. Die Reaktionen wurden nach erreichen eines stabilen Drehmomentniveaus und einigen weiteren Augenblicken kneten abgebrochen. Das Material wurde aus der Knetkammer entfernt und auf Raumtemperatur abkühlen gelassen.

Beispiel 16

Die Funktionalisierung erfolgte entsprechend der oben beschriebenen Methode. Allerdings wurde die Probe nach erreichen des stabilen Drehmomentniveaus nicht aus der Probenkammer entfernt, sondern bei Massetemperaturen um ca. 145°C 2 phr DCP Peroxid in der Schmelze homogen dispergiert. Dann wurde die Temperatur der Knetkammer durch elektrische Widerstandsheizungen auf ca. 150°C erhitzt, was einem Anstieg der Probentemperatur in der Masse auf ca. 160–170°C zur Folge hat. Bei diesen Temperaturen erfolgt der Zerfall des DCP. Der Fortschritt der Nachvernetzung kann anhand des Drehmomentanstiegs verfolgt werden. Die Reaktionen wurde nun nach erreichen eines stabilen Drehmomentniveaus und einigen weiteren Augenblicken kneten abgebrochen. Das Material wurde aus der Knetkammer entfernt und auf Raumtemperatur abkühlen gelassen.

Die Bestimmung des GMA Ppropfungsgrades wurde mittels FTIR Spektroskopie durchgeführt. Dabei wurde das Probenmaterial unter 120°C, 80 kN Druck, 4 Minuten zu Filmen von ca. 10 µm Dicke verpresst. Diese Filme wurden in Transmission in einem Nicolet P 510 FTIR Spektrometer vermessen und rechnerunterstützt ausgewertet. Die Bestimmung des GMA Ppropfungsgrades im NBR Kautschuk erfolgte, indem definierte Mischungen aus NBR-g-GMA und GMA-enthaltenden Polyethylenen erstellt und vermessen wurden. Die Auswertung erfolgte dabei anhand charakteristischer Signalbanden in den Substanzen. Als charakteristische Banden wurden die CH_2 -Rocking-Schwingung bei 721 cm⁻¹ für Ethyleneinheiten, die C-N-Streckschwingung bei ca. 2200 cm⁻¹ ausgewählt. Charakteristisch für das GMA wurde die C = O-Streckschwingung bei ~1720 cm⁻¹ definiert.

Aus den integralen Absorptionen der charakteristischen Signale wurde der Quotient gebildet. Dieser konnte mittels vorher erstellter Eichmessungen von Materialien definierter, bekannter Zusammensetzung, quantitativ zugeordnet und damit der GMA-Ppropfungsgrad im Material bestimmt werden. Alle Bestimmungen wurden mittels quantitativer Elementaranalyse auf einem Perkin Elmer Elementary Analyser EA 240 verifiziert.

Die EPDM bzw. der EPR Kautschuk wurden direkt, also ohne Herstellen von definierten Mischungen vermessen. Die angewandte Analysenmethodik entsprach der oben für NBR beschriebenen. Die Kalibrierkurven wurden durch quantitative ¹H-NMR Spektroskopie bestimmt (N. Papke, J. Karger-Kocsis: Determination methods of the grafting yield in glycidyl methacrylate-grafted ethylene/propylene/diene rubber, J. Appl. Polym. Sci., 1999, im Druck).

Zur Unterscheidung zwischen gepropftem und homopolymerisiertem GMA wurden die Proben vor dem Verpressen zu FTIR-Filmen einer Reinigungsmethode unterzogen, die homopolymerisiertes als auch monomeres GMA von der Probe abzutrennen vermag.

Die Bestimmung des Vernetzungsgrades der Proben wurde analog dem Standard ASTM D-3616 in siedendem Xylool durchgeführt. Dabei wurde nach Anwendung der Methode unlösliche Massenanteil des Materials mit der Masse des Ausgangsmaterials verglichen und der Gelgehalt der Probe ermittelt.

HERSTELLUNG DER GLYCIDYL-ENTHALTENDEN THERMOPLAST/ELASTOMER-ZUSAMMENSETZUNGEN

Das verwendete thermoplastische Polymer wurde vor der Verwendung über Nacht bei 140°C im Vakuum-Trockenschrank vorgetrocknet und bis zur Verwendung über Silica-Gel im evakuierten Exsikkator aufbewahrt. Die Mischungskomponenten wurden einzeln abgewogen. Die verwendeten Elastomere wurden in gut dosierbare Streifen zerschnitten um eine leicht und zügige Dosierung in die Einfüllöffnung des Laborinnenmischers zu ermöglichen.

Polyester-Polymer und Elastomer bzw. Polyester-Polymer und Glycidyl-enthaltendes Elastomer wurden bei 260°C in die Kammer des Laborinnenmischers dosiert. Die Schmelze wurde mit 55 Umdrehungen pro Minute knetend für ca. 7 Minuten durchmischt, um die Elastomer-Zusammensetzung zu erhalten. Anschließend wurde das Probenmaterial der Knetkammer entnommen und auf Raumtemperatur abkühlen gelassen.

Jede der Elastomer-Zusammensetzungen wurde anschließend in flüssigem Stickstoff abgekühlt und kryogen in einer Schneidmühle in kleine Teile zerschreddert.

Die zerkleinerten Elastomer-Zusammensetzungen wurde über Nacht bei 120°C im Vakuum-Trockenschrank getrocknet und bis zur Verwendung über Silica-Gel im evakuierten Exsikkator aufbewahrt. Die Herstellung der Probekörper erfolgte in mittels einer Laborpresse durch verpressen des aufgeschmolzenen Granulats unter Druckbelastung. Dazu wurde das beladene Werkzeug zunächst für 12 Minuten auf 300°C vorgewärmt und dann die Probekörper unter ~30 kN Druck und 300°C verpresst. Vor dem Entspannen wurde das Werkzeug auf Temperaturen um 80°C abgekühlt.

Für die Bestimmung der mechanischen Eigenschaften und des Druckverformungsrestes (DVR) notwendigen Probe-

DE 199 21 415 A 1

körper wurden aus diesen Probenplatten ausgestanzt.

Die Polyester-Polymer/Elastomer-Zusammensetzungen der Mischungen, die ermittelten Streckspannungen und Streckdehnungen nach DIN EN ISO 527 mit Probekörpern des Typs 1A und die Druckverformungsreste nach DIN 53517 mit Probekörpern des Typs I, sowie die Shore-A Härten nach DIN 53505 sind in den Tabellen 2 bis 4 wiedergegeben.

10

15

20

25

30

35

40

45

50

55

60

65

Tabelle 1:

Probenname Glycidyl- funktionalisiertes Elastomer	Elastomer	Glycidyl- enthaltende Zugabemenge [phr]	Peroxid	Peroxidmenge [phr]	Drehzahl- erhöhung [rpm]	Prüfungsgrad [phr]	Gelgehalt [%]
NBR-1a-g-GMA	NBR-1	GMA 15	Tri-29	0,5	55	7,5	8 ±2
NBR-1b-g-GMA	NBR-1	GMA 40	Tri-29	1,0	55	15,7	26 ±8
NBR-1-g-AGE	NBR-1	AGE 15	Tri-29	0,5	55	3,2	38 ±10
HNBR-1-g-GMA	HNBR	GMA 15	Tri-29	0,5	40	5,5	5 ±2
XNBR-1-g-GMA	XNBR	GMA 15	Tri-29	0,5	50	2,0	17 ±3
EPR-1-g-GMA	EPR	GMA 15	Tri-29	0,5	35	7,5	2 ±2
EPDM-1-g-GMA	EPDM	GMA 15	Tri-29	0,5	35	8,6	35 ±8
NBR-1a-g-GMA- nachvernetzt	NBR-1	GMA 15	Nachvernetzen: DCP	0,5 2,0	55	7,5	85 ±10

5 10 15 20 25 30 35 40 45 50 55 60 65

Tabelle 2:

Probennname	Thermoplast	Elastomer 1 Anteil [Gewichts-%]	Streckspannung σ_y , [MPa]	Streck-dehnung ϵ_y [%]	Bruch-dehnung ϵ_b [%]	Kerb-schlag-zähigkeit [kJ/m ²]	DVR	Härte [Shore-A]
Beispiel 1	PET	NBR-1a-g-GMA 5	68,1	5	-	4,8	-	-
Beispiel 2	PET	NBR-1a-g-GMA 95	2,2	-	1000	-	- 100	31
Beispiel 3	PET	NBR-1a-g-GMA 50	17,4	36	-	-	19	84
Beispiel 4	PBT	NBR-1a-g-GMA 50	18,1	48	-	-	17	82
Beispiel 5	PEN	NBR-1a-g-GMA 50	23,2	17	-	-	20	83
Beispiel 6	PA-6	NBR-1a-g-GMA 50	16,8	30	-	-	22	83
Beispiel 7	PET	NBR-1a-g-AGE 50	18,2	37	-	-	19	84
Beispiel 8	PET	NBR-2-g-GMA 50	15,1	29	-	-	22	84
Beispiel 9	PET	HNBR-1-g-GMA 50	17,2	31	-	-	19	84

Tabelle 3:

Probenname	Thermoplast	Elastomer 1 Anteil [Gewichts-%]	Streckspannung σ_Y , [MPa]	Streckdehnung ϵ_Y [%]	DVR [%]	Härte [Shore-A]
Beispiel 10	PET	XNBR-1-g-GMA 50	19,0	35	25	85
Beispiel 11	PET	EPR-1-g-GMA 50	13,5	25	14	95
Beispiel 12	PET	EPDM-1-g-GMA 50	14,0	28	8	91
Beispiel 13	PET	NBR-1 50	3,0	9	10	82
Beispiel 14	PET	NBR-2 50	3,0	8	12	81
Beispiel 15	PET	NBR-1b-g-GMA 50	18,9	28	8	84
Beispiel 16	PET	NBR-1a-g-GMA- nachvernetzt 50	19,0	25	8	88

Tabelle 4:

Probennname	Thermoplast	Elastomer 1 Anteil [Gewichts-%]	Elastomer 2 Anteil [Gewichts-%]	Streckspannung σ_y [MPa]	Streckdehnung ϵ_y [%]	DVR [%]	Härte [Shore-A]
Beispiel 17	PET	NBR-1a-g-GMA 25	NBR-1 25	9,3	20	24	83
Beispiel 18	PET	NBR-1a-g-GMA 30	EPR-g-GMA 20	10,0	23	28	91
Beispiel 19	PET	EPR 30	EPR-g-GMA 20	3,2	8	11	91

DE 199 21 415 A 1

Patentansprüche

1. Verfahren zur Herstellung von Thermoplast/Elastomer-Zusammensetzungen ausgewählt aus thermoplastischen Polyestern, Polyamiden und deren Gemischen, mit dem Ziel der Zähmodifizierung der Thermoplasten, sowie der Herstellung von thermoplastischen Elastomeren, dadurch gekennzeichnet, dass durch Schmelzmischen von 95–5 Gewichtsprozent wenigstens eines der vorgenannten thermoplastischen Polymere mit 5–95 Gewichtsprozent wenigstens eines Glycidylenthaltenden Polymeren G/X/Y/Z, worin G Einheiten basierend auf Glycidylester oder Glycidylether, Y Einheiten basierend auf Butadienen oder anderen konjugierten Dienverbindungen, Z Einheiten basierend auf Acrylnitril oder anderen Alkennitrilverbindungen und die Komponente X Einheiten basierend auf Carboxyl-enthaltenden Verbindungen representieren, wobei die Komponente X optional vorhanden ist, eine homogenisierte Mischung hergestellt wird. 5
2. Verfahren zur Herstellung von Thermoplast/Elastomer-Zusammensetzungen ausgewählt aus thermoplastischen Polyestern, Polyamiden und deren Gemischen, mit dem Ziel der Zähmodifizierung des Thermoplasten, sowie der Herstellung von thermoplastischen Elastomeren entsprechend Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass in den vorgenannten Polymeren G/X/Y/Z die Komponente Y in nachträglich hydrierter Form und damit im wesentlichen gesättigt vorliegen kann. 10
3. Verfahren zur Herstellung von Thermoplast/Elastomer-Zusammensetzungen ausgewählt aus thermoplastischen Polyestern, Polyamiden und deren Gemischen, mit dem Ziel der Zähmodifizierung des Thermoplasten, sowie der Herstellung von thermoplastischen Elastomeren entsprechend Ansprüchen 1 und 2, dadurch gekennzeichnet, dass zusätzlich noch 0–40 Gewichtsprozent weitere Komponenten, diverse Füllstoffe oder Plastifizierungsmittel enthalten sein können. 15
4. Verfahren zur Herstellung von Thermoplast/Elastomer-Zusammensetzungen bzw. Thermoplast/Elastomer-Compounds mit dem Ziel der Zähmodifizierung des Thermoplasten, sowie der Herstellung von thermoplastischen Elastomeren entsprechend den Ansprüchen 1 bis 3, dadurch gekennzeichnet, dass der Acrylnitrilgehalt des Glycidyl-enthaltenden Elastomeren bevorzugt zwischen 25–45 Gewichtsprozent liegt. 20
5. Verfahren zur Herstellung von Thermoplast/Elastomer-Zusammensetzungen ausgewählt aus thermoplastischen Polyestern, Polyamiden und deren Gemischen, mit dem Ziel der Zähmodifizierung des Thermoplasten, sowie der Herstellung von thermoplastischen Elastomeren entsprechend den Ansprüchen 1 bis 3, dadurch gekennzeichnet, dass die Glycidyl-enthaltenden Polymere teilvernetzt vorliegen, wobei diese Teilvernetzung auch nachträglich zur Glycidyl-Funktionalisierung erfolgen kann. 25
6. Verfahren zur Herstellung von Thermoplast/Elastomer-Zusammensetzungen ausgewählt aus thermoplastischen Polyestern, Polyamiden und deren Gemischen, mit dem Ziel der Zähmodifizierung des Thermoplasten, sowie der Herstellung von thermoplastischen Elastomeren entsprechend den Ansprüchen 1 bis 3, dadurch gekennzeichnet, dass die Glycidyl-enthaltenden Polymere teilvernetzt sind, wobei diese Teilvernetzung durch Verfahren, die Fachleuten als dynamische Vulkanisation bekannt sind, erfolgt. 30
7. Verfahren zur Herstellung von Thermoplast/Elastomer-Zusammensetzungen ausgewählt aus thermoplastischen Polyestern, Polyamiden und deren Gemischen, mit dem Ziel der Zähmodifizierung des Thermoplasten, sowie der Herstellung von thermoplastischen Elastomeren entsprechend den Ansprüchen 5 und 6, dadurch gekennzeichnet, dass Glycidyl-enthaltenden Polymere stark vernetzt sind. 35

40

45

50

55

60

65

- Leerseite -